

Влияние pH на функционирование анион-селективных электродов для определения мефенамовой кислоты

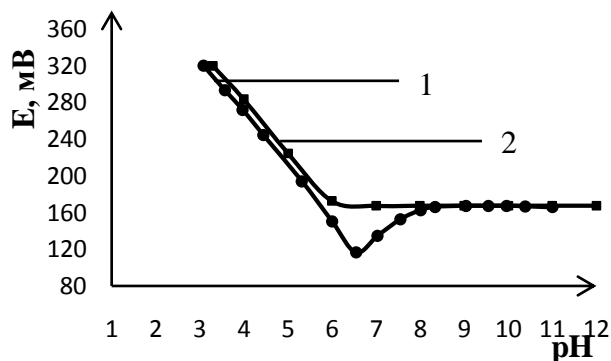
Шинелёва М.С., Егоров В.В.

Белорусский государственный университет, г. Минск

E-mail: marsh1990@mail.ru

Одной из перспективных сфер применения потенциометрического метода с использованием ИСЭ является фармацевтический анализ. Это обусловлено рядом причин: жесткой детерминированностью состава анализируемых объектов, исключающей возможность грубых ошибок, связанных с влиянием эффекта матрицы образца на отклик электрода; сравнительной простотой разработки ИСЭ на физиологически активные катионы и анионы, селективность к которым, как правило, предопределена липофильностью самого аналита; достаточно широкими возможностями управления аналитическими характеристиками ИСЭ путем варьирования состава мембраны, а также кислотности исследуемого раствора.

Нами было показано, что ИСЭ на основе высших четвертичных аммониевых солей обладают высокой селективностью к аниону мефенамовой кислоты (Mf) относительно всех неорганических и большинства органических ионов и характеризуются нижним пределом обнаружения от $1 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-8}$ М, в зависимости от состава мембраны. При этом наблюдается anomальная зависимость потенциала от pH (см. рисунок, кривая 1). Наблюдаемая форма зависимости $E - pH$ отличается как от рассчитанной с учетом только протолитических равновесий (кривая 2), так и от описанных ранее зависимостей для дихлорфеноксиуксусной, салициловой и



ряда других кислот, для которых, в связи с эффектом гомосопряжения, наблюдался пологий минимум при значении pH, соответствующем pK_a кислоты. Принципиальное отличие в случае Mf заключается в том, что положение минимума на кривой $E - pH$ наблюдается при значениях pH существенно выше pK_a , причем положение минимума зависит от концентрации Mf в исследуемом растворе, закономерно смещаясь в область более низких значений pH при уменьшении концентрации. Предложена модель, описывающая наблюдаемую зависимость $E - pH$ с учетом протолитического равновесия, экстракции молекулярной формы кислоты в фазу мембраны, образования в мембранной фазе димерного аниона $H(Mf)_2^-$ и учитывающая ограниченную растворимость молекулярной формы Mf в водной фазе. Теоретические кривые $E - pH$, рассчитанные с использованием предложенной модели, хорошо согласуются с экспериментальными. Введение в фазу мембраны нейтрального переносчика анионов – гептилового эфира пара-трифторацетилбензойной кислоты – приводит к исчезновению минимума.